

University of Groningen

Femtosecond photochemistry in solution

Lenderink, Egbert; Wiersma, D. A.

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1995

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Lenderink, E., & Wiersma, D. A. (1995). Femtosecond photochemistry in solution. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Femtoseconde fotochemie in oplossing

De meest elementaire gebeurtenissen in een chemische reactie bestaan uit het breken van een bestaande binding of het vormen van een nieuwe. De tijdschaal van deze gebeurtenissen is die van de moleculaire bewegingen zelf, in het gebied van 10-100 fs (*femtoseconden*; $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Op deze tijdschaal speelt zich de dynamica af van de *overgangstoestand* van een chemische reactie: de cruciale toestand tijdens een reactieproces, waar in feite de 'beslissing' valt hoe de reactie verder zal verlopen.

Als men een elementaire reactiestap in detail wil bestuderen, moeten alle reactanten gelijktijdig geprepareerd kunnen worden voor de reactie. De reactie moet vervolgens in gang kunnen worden gezet met voldoende tijdsprecisie om de moleculaire bewegingen in de tijd te kunnen volgen. Aan deze voorwaarden kan worden voldaan voor een type reactie dat bekend staat als de *eenvoudige unimoleculaire fotodissociatie*, waarin één enkele binding in een molecule verbroken wordt na de absorptie van licht. Een zeer korte lichtpuls kan gebruikt worden om de reactie in gang te zetten en daarbij het tijdstip van het begin van de reactie zeer nauwkeurig vast te leggen. Omdat de reactie slechts bestaat uit het breken van één binding, beginnen alle aangeslagen moleculen vervolgens dezelfde elementaire reactiestap uit te voeren.

Sinds een aantal jaren bestaat de mogelijkheid om een eenvoudige fotodissociatie tijdsopgelost te bestuderen. Er zijn twee belangrijke spectroscopische technieken beschikbaar om moleculaire bewegingen op femtoseconde tijdschaal te meten: *resonante Raman-spectroscopie* en *ultrasnelle laserspectroscopie*.

Voor lichtverstrooiingsprocessen van het Raman-type werd een nieuwe theoretische beschrijving ontwikkeld in de loop van de jaren zeventig en tachtig. Deze beschrijving liet zien dat een Raman-spectrum, wanneer het wordt verkregen door in te stralen op een frequentie die bijna resonant is met een elektronische overgang van het molecule, informatie bevat over molecule-bewegingen op een tijdschaal van enkele femtoseconden. De grote tijdsprecisie ontstaat door de inherente korte tijdschaal van een Raman-verstrooiingsproces.

Daarnaast werd grote voortgang geboekt met lasertechnieken. Het werd mogelijk lasers te bouwen die lichtpulsen geven van slechts enkele tientallen femtoseconden. Met behulp van deze zeer korte lichtpulsen kan in een zogenaamd *pump-probe* experiment de tijdsevolutie van het absorptie- of emissiespectrum in kaart worden gebracht. Het is een tweepulsen-experiment, waarin een eerste puls (de *pump*) de fotodissociatie in gang zet en het tijdstip 'nul' van de reactie vastlegt, en waarin vervolgens met een tweede puls (de *probe*) de absorptie of gestimuleerde emissie wordt gemeten. De tijdsevolutie van absorptie en/of emissie wordt bepaald door het tijdsverschil tussen beide pulsen te variëren.

Als men de dynamica van elementaire reactiestappen wil beschrijven, is de traditionele terminologie van de reactiekinetiek niet geschikt. Zo is de snelheidsconstante van een reactie een statistische grootheid, gebaseerd op de kans dat een molecule in een bepaald tijdsinterval de reactie ondergaat; de reactie zelf wordt hierbij beschouwd als instantaan. Dit is uiteraard geen goede grootheid om een elementaire reactiestap te beschrijven. Deze moet beschreven worden met moleculaire quantummechanica. In een fotodissociatie wordt het molecule na absorptie in een bepaalde toestand gebracht en de verdere evolutie van die toestand wordt bepaald door de tijdsafhankelijke Schrödinger-vergelijking. Deze toestand kan voor beide

genoemde experimentele technieken vaak beschreven worden als een *golfpakket*: een coherente optelsom van rotatie- en/of vibratie-golffuncties. De bewegingen van een molecule in een golfpakket-toestand lijken op de bewegingen van een klassiek deeltje.

Het onderzoeksgebied van de femtochemie, de chemische reactiedynamica op femtoseconde tijdschaal, is nog jong en er zijn nog vele open vragen. De belangrijkste problemen betreffen de creatie en het verdere gedrag van vibratie-golfpakketten in ultrasnelle reactieprocessen. Daarnaast is niet goed bekend hoe de invloed van de omgeving van het reagerende molecule beschreven moet worden. In oplossing bestaat deze omgeving uit een aantal zeer beweeglijke lagen van oplosmiddelmoleculen. De invloed van de oplosmiddelmoleculen op het verloop van de reactie is groot en kan er bijvoorbeeld toe leiden dat de terugreactie plaatsvindt, zodat het resultaat van de reactie op den duur nul is. Deze terugreactie, de zogenaamde *geminaat-recombinatie*, wordt mogelijk gemaakt doordat de fragmenten van de dissociatie bijeen worden gehouden in de 'kooi' die de omringende oplosmiddelmoleculen vormen.

In dit proefschrift wordt een aantal modelreacties bestudeerd om deze problemen nader te onderzoeken. Beide genoemde experimentele technieken worden gebruikt om de moleculaire bewegingen in vier unimoleculaire fotochemische reacties in oplossing in kaart te brengen. Deze reacties vinden alle plaats zonder noemenswaardige potentiaalbarrière, wat betekent dat de eerste stap van de reactie plaatsvindt onmiddellijk na absorptie van een foton.

De allereerste bewegingen die leiden tot de reactie vinden plaats op een tijdschaal van ongeveer 10 fs; deze zijn in kaart gebracht met behulp van resonante Raman-spectroscopie. Op een tijdschaal van honderden femtoseconden kunnen met behulp van ultrasnelle laserspectroscopie de klassiek lijkende bewegingen van coherente vibratie- en rotatie-golfpakketten worden waargenomen. Op nog langere tijdschaal, tot 30 ps (*picoseconden*; 1 ps = 1000 fs), kan geminaat-recombinatie worden waargenomen. De onderzochte fotochemische reacties geven een breed beeld van de verschillende processen die waargenomen kunnen worden in snelle chemische reacties in de vloeistoffase.

Het proefschrift is als volgt opgebouwd. Hoofdstukken 1, 2 en 3 zijn inleidende hoofdstukken. Na een algemene inleiding in hoofdstuk 1, wordt in hoofdstuk 2 de noodzakelijke theorie uiteengezet om uit optische experimenten informatie over moleculaire bewegingen te halen. De bewegingen worden beschreven in termen van golfpakketten en de interactie met licht wordt in rekening gebracht met behulp van tijdsafhankelijke storingsrekening. In hoofdstuk 3 worden de meetinstrumenten en -technieken nader uitgelegd.

Hoofdstukken 4 tot en met 7 vormen het centrale deel van het proefschrift. In deze hoofdstukken worden de experimentele studies van een aantal fotochemische reacties gepresenteerd en besproken. Deze reacties zijn schematisch afgebeeld op pagina 9, in de figuren 1.1 tot en met 1.4.

In hoofdstuk 4 wordt een resonante Raman-studie gepresenteerd van de fotodissociatie van dimethylnitrosamine (fig. 1.1). Op basis van berekeningen was voorspeld dat de fotodissociatie van dit molecule plaatsvindt via een gebogen overgangstoestand. Experimenteel bewijs voor de voorspelde vorm van de overgangstoestand is verkregen uit het resonante Raman-spectrum.

In hoofdstuk 5 wordt de fotochemische fragmentatie van twee verwante moleculen besproken, tetrafenylhydrazine en trityldifenylamine (fig. 1.2). Dankzij de hoge tijdsresolutie van de hier gepresenteerde ultrasnelle spectroscopische experimenten was het mogelijk vast te stellen dat de eerste verbinding binnen 80 fs uiteen valt, in tegenspraak met wat op basis van andere experimenten geconcludeerd was. Een model wordt besproken dat alle bekende

gegevens over tetrafenylhydrazine in een consistent beeld kan onderbrengen. De studie van het tweede, verwante molecule laat zien dat het structurele verschil niet zo zeer van invloed is op de eerste stap in de reactie, maar dat het verdere lot van de fragmenten, met name wat betreft recombinitie, sterk afhangt van hun structuur.

In hoofdstuk 6 worden zowel resonante Raman- als ultrasnelle spectroscopie toegepast bij de studie van tetrafenyletheen (fig. 1.3). Een snelle verdraaiing over 90° vindt plaats in de aangeslagen toestand. Hierbij wordt een vibratie-golfpakket gecreëerd in het produkt. De vibratie is zichtbaar als een periodieke modulatie van het tijdsopgeloste absorptiespectrum. Het is een van de zeldzame voorbeelden van een coherente vibratie die niet direct wordt gecreëerd in de optische excitatie, maar indirect. Ze wordt geëxciteerd door de koppeling tussen de reactieve beweging, hier dus de verdraaiing, en een vibratiecoördinaat van het reactieprodukt.

In hoofdstuk 7 tenslotte wordt een systeem besproken waarbij het fotochemisch actieve molecule een specifieke interactie heeft met één oplosmiddelmolecule, waarmee het een zwak gebonden complex vormt. Het fotochemisch actieve molecule is jood (I_2), het oplosmiddelmolecule is mesityleen (1,3,5-trimethylbenzeen) (fig. 1.4). Als het jood-molecule uiteenvalt in twee jood-atomen, ontstaat er een jood-atoom-mesityleen complex, dat zeer snel blijkt te roteren onmiddellijk na de dissociatie. Met behulp van moleculaire-dynamica berekeningen is het mechanisme waardoor deze rotatie ontstaat onderzocht. Het blijkt dat de harde botsing van het jood-atoom tegen het mesityleen-molecule ertoe leidt, dat het mesityleen-molecule als een 'katteluijkje' begint te draaien. Dit mechanisme verklaart ook waarom er geen recombinitie waargenomen kon worden bij deze reactie: door het katteluijkje ontsnapt één van de jood-atomen uit de oplosmiddelmolekool.